

POWERED BY **Dialog**

Plasticizer for thermoplastic resin and thermoplastic resin composition containing plasticizer and plasticization for thermoplastic resin using thermoplastic resin composition
Patent Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 2001064523	A	20010313	JP 99241396	A	19990827	200131	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 99241396 A (19990827)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 2001064523	A		5	C08L-101/16	

Abstract:

JP 2001064523 A

NOVELTY A plasticizer for a thermoplastic resin uses a low-molecular weight ethylene-ethylene-based unsaturated ester copolymer as its effective component.

USE The plasticizer is used for the thermoplastic resin and the thermoplastic resin composition. The method plasticizes the thermoplastic resin. The thermoplastic resin composition is used for miscellaneous goods, films, wall paper, and flooring.

ADVANTAGE The thermoplastic resin composition has superior plasticity and exhibits heat generation by high frequencies. The resulting thermoplastic resin composition is useful for sticking the thin film.

pp; 5 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - A thermoplastic resin consists of a polyolefin resin. A thermoplastic resin composition contains the plasticizer. The plasticization for the thermoplastic resin contains the plasticizer. The low-molecular weight ethylene-ethylene-based unsaturated ester copolymer consists of a low-molecular weight ethylene-saturated carboxylate vinyl ester copolymer. The weight of the plasticizer is 0.1-30 parts by weight in the low-molecular weight ethylene-ethylene-based unsaturated ester copolymer equivalent for 100 parts by weight of the thermoplastic resin.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 13810661

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-64523

(P2001-64523A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
23/02		23/02	
// (C 0 8 L 101/16			
23: 08)			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-241396	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年8月27日 (1999.8.27)	(72) 発明者	藤木 徹 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	藤田 晴教 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂用可塑剤、それを含有してなる熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いる熱可塑性樹脂

(57) 【要約】 の可塑化方法

【課題】 熱可塑性樹脂用の可塑剤を提供する。

【解決手段】 下記 (A) を有効成分とする熱可塑性樹脂用可塑剤。(A) 低分子量エチレン-エチレン系不飽和エステル共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記（A）を有効成分とする熱可塑性樹脂用可塑剤。

（A）低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体

【請求項2】下記（B）を含有することを特徴とする請求項1記載の可塑剤。

（B）無機フィラー

【請求項3】熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項1～2いずれかに記載の可塑剤。

【請求項4】低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（A）が、低分子量エチレンー飽和カルボン酸ビニルエステル共重合体であることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の可塑剤。

【請求項5】請求項1～4いずれかに記載の可塑剤を含有してなることを特徴とする可塑化された熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】可塑剤の含量が、熱可塑性樹脂100重量部に対して、成分（A）換算で、0.1～30重量部であることを特徴とする請求項5に記載の組成物。

【請求項7】請求項1～4いずれかに記載の可塑剤を含有せしめることを特徴とする熱可塑性樹脂の可塑化方法。

【請求項8】可塑剤を含有せしめる量が、熱可塑性樹脂100重量部に対して、成分（A）換算で、0.1～30重量部であることを特徴とする請求項7に記載の可塑化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂用可塑剤に関する。詳しくは、低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（A）という特定の共重合体を有効成分とする熱可塑性樹脂用可塑剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術、課題を解決するための手段】従来より、低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（A）は、燃料油の流動性改良剤として知られており、例えばこのものを原油の中質および／または重質留出油を多割合の基油とする燃料油に添加することにより、低温流動性が改良された燃料油が得られることが提案されている（特公平4-59356号公報、特公平4-59357号公報、）。しかしながら、低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（A）が、熱可塑性樹脂を可塑化させることについては、全く知られていない。

【0003】このような状況下、本発明者等は、低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（A）について、検討を重ねた結果、これを熱可塑性樹脂に含有させると、熱可塑性樹脂が可塑化することを見出すとともに、更に種々の検討を加え本発明を完成した。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記（A）を有効成分とする熱可塑性樹脂用可塑剤、それを含有してなる熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いる熱可塑性樹脂の可塑化方法を提供するものである。

（A）低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（A）としては、数平均分子量が、通常1000～20000程度、好ましくは1000～5000程度のものが使用される。ここで数平均分子量が20000を超えると熱可塑性樹脂との相溶性、分散性が低下する傾向にあり、また1000未満になると可塑化効果が低下する傾向にあり、いずれも好ましくない。また、共重合体におけるエチレン単位の含有量は、通常1～90重量％程度、好ましくは40～80重量％程度である。

【0006】低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（A）の製造方法について特に制限はなく、公知の方法、例えば高圧ラジカル重合法等により製造し得る。また高分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体として製造されたものを酸素、過酸化物、熱などにより分解した低分子量化合物であっても良い。共重合原料であるエチレン系不飽和エステルとしては、特に限定はないが、飽和カルボン酸のビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸のエステル、これら2種以上の混合物等が挙げられる。ここで、飽和カルボン酸のビニルエステルとしては、炭素数が2～4程度の脂肪族カルボン酸のビニルエステルが好ましく、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、これら2種以上の混合物等が挙げられる。

【0007】また α 、 β -不飽和カルボン酸のエステルとしては、炭素数が3～8の不飽和カルボン酸のアルキルエステルが好ましく、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、これら2種以上の混合物等が挙げられる。エチレン系不飽和エステルとしては、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸メチル、これら2種以上の混合物が好ましく使用される。低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（A）としては、組成の異なる2種以上の共重合体の混合物も使用することができる。

【0008】本発明の熱可塑性樹脂用可塑剤は、上記のような低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（A）を有効成分とするものであるが、無機フィ

ラー（Ｂ）等も含有することができる。ここで、無機フィラーとしては、例えば、タルク、マイカ、クレー、ゼオライト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカ、ウォラストナイト、酸化亜鉛、酸化チタンなどが挙げられ、なかでも吸油量の多いシリカが好ましい。また、無機フィラーは２種以上を組み合わせ使用することもできる。無機フィラー（Ｂ）を使用する場合は、成分（Ａ）に対して、通常０．０１～１０重量倍、好ましくは０．１～５重量倍使用される。

【０００９】また本発明における可塑性の対象物である熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリブテンー１、ポリー４ーメチルペンテンー１などのオレフィン単独重合体、エチレンと炭素数３以上の α -オレフィン、例えば、プロピレン、ブテンー１、ペンテンー１、ヘキセンー１、オクテンー１、ノネンー１、デセンー１、ドデセンー１、４ーメチルペンテンー１、４ーメチルヘキセンー１、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、ノルボルネン、ブタジエン、イソブレン等との共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、

【００１０】プロピレンと α -オレフィンとの共重合体、例えば、プロピレンーブテンー１共重合体、プロピレンーブテンー１ーエチレンー３共重合体、プロピレンーヘキセンー１ーエチレンー３共重合体、ブテンー１ーヘキセンー１ーエチレンー３共重合体等の非結晶ポリオレフィン、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水添物、スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ハロゲン化含有ポリマー例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンならびにこれらのコポリマー、例えば塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマーなどが挙げられる。また熱可塑性樹脂は、これらの熱可塑性樹脂の化学変性物、混合物、アロイ化物等であってもよい。

【００１１】これらの中では、ポリオレフィンおよびオレフィン共重合体等が好適であり、特にポリエチレン、エチレンと炭素数３以上の α -オレフィンとの共重合体、ポリプロピレン、プロピレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体、エ

チレンーメタクリル酸メチル共重合体などが好ましく、エチレンと炭素数３以上の α -オレフィンとの共重合体、プロピレンと α -オレフィンとの共重合体およびエチレンー酢酸ビニル共重合体がとりわけ好適である。

【００１２】本発明における熱可塑性組成物は、例えば、熱可塑性樹脂と（Ａ）成分を有効成分とする可塑剤とを混練することにより製造しても良いし、熱可塑性樹脂と（Ａ）成分、さらに必要に応じて（Ｂ）成分等とを混練することにより製造しても良い。混練順序は特に限定はないが、後者の場合は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを混合し、次いで熱可塑性樹脂に混練するのが好ましい。溶融混練方法としては、特に制限はなく、例えば一般に使用される一軸もしくは二軸のスクリー押出機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダーなどの混合機を用いることができる。また、発泡性熱可塑性組成物の場合も、混練方法として、特に制限はなく、例えば発泡剤、発泡助剤、充填剤、架橋剤等の配合材料を、蒸気ロール、電熱ロール、バンバリーミキサー等を用いて均一に分散させることができ、かくして得られる組成物は、加熱プレス等を用いて発泡を行うことができる。

【００１３】熱可塑性樹脂に対する（Ａ）成分の使用量は、通常０．１～３０重量倍、好ましくは１～２０重量倍である。３０重量倍を超えると得られた樹脂組成物の加工性が低下する傾向にあり、好ましくない。また（Ｂ）成分を使用する場合は、熱可塑性樹脂に対し、通常０．１～２０重量倍である。２０重量倍を超えると、得られた樹脂組成物の機械的物性が低下の傾向にあり、好ましくない。

【００１４】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、熱可塑性樹脂に使用される他の配合剤、例えば加工安定剤、酸化防止剤、耐候剤、光安定剤、核剤、滑剤、発泡剤、発泡助剤、架橋剤、離型剤、顔料、燐燃剤、帯電防止剤、充填剤およびグラスファイバーなどの補強剤等も含有することができる。ここで、発泡剤および発泡助剤の具体例としては、アゾカルボン酸アミド等のアゾカルボン酸誘導体、 N, N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物、 p, p' -オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド等のスルホンヒドラジド化合物等が挙げられる。また、架橋剤としては、ジクミルパーオキサイド、 t -ブチルミルパーオキサイド、２，５-ジメチル-２，５-（ t -ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５-ジメチル-２，５-ジ-（ t -ブチルパーオキシ）ヘキサン-３，４，４'-ビス（ t -ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、１，１-ビス（ t -ブチルパーオキシ）-３，３，５-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【００１５】

【発明の効果】低分子量エチレンーエチレン系不飽和エステル共重合体（Ａ）は、熱可塑性樹脂の可塑剤として有用である。また共重合体（Ａ）を含有した熱可塑性樹脂組成物は、可塑性に優れるので雑貨、フィルム、壁

紙、床材等の分野において有利となる。また高周波による発熱性も示すので、厚物フィルムの接着用途において一層有利となる。

【0016】

- A-1：超低密度ポリエチレン；住友化学工業（株）製「エクセレンVL200」、
MFR=2g/10分
A-2：エチレン酢酸ビニル共重合体；MFR=3.0g/10分、
平均分子量約30000、酢酸ビニル含量15重量%
B-1：低分子量エチレン-酢酸ビニルエステル共重合体；
平均分子量2000、酢酸ビニル含量28重量%
C-1：低分子量ポリエチレン；三洋化成工業（株）製「サンワックス171-P」、
平均分子量1500
C-2：低分子量ポリエチレン；三洋化成工業（株）製「サンワックス131-P」、
平均分子量3500
C-3：低分子量ポリエチレン；三洋化成工業（株）製「サンワックス165-P」、
平均分子量5000
D-1：エチレン-酢酸ビニル共重合体；MFR=7.0g/10分、
平均分子量約25000、酢酸ビニル含量28重量%
E-1：シリカ；塩野義製薬（株）製；「カーブックス80-D」

【0018】実施例1～2、比較例1～4
＜超低密度ポリエチレンでの可塑化効果試験＞表1に示した配合比にて各成分をドライブレンドし、東洋精機製の60mlラボプラストミルを用いて、200℃、60rpmで5分間混練した。得られたサンプルを室温でプレスす

【実施例】以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0017】各成分として以下のものを使用した。

ることにより、3mmの厚さとした後、手で折り曲げた時の触感により可塑化効果を判定した。

×：固い、△：やや柔軟、○：柔軟、◎：極めて柔軟

【0019】

【表1】

成 分	実 施 例		比 較 例			
	1	2	1	2	3	4
A-1	95	85	100	85	85	90
B-1	5	15	—	—	—	—
C-1	—	—	—	15	—	—
C-2	—	—	—	—	15	—
C-3	—	—	—	—	—	10
可塑化効果	○	○～◎	×	×	×	×

【0020】実施例3、比較例5～9
＜エチレン酢酸ビニル共重合体での可塑化試験＞前記実施例1～2において、超低密度ポリエチレンのかわりにエチレン酢酸ビニル共重合体を用い、混練温度を160℃

とする以外は、上記実施例1～2に準拠して実施した。

【0021】

【表2】

成 分	実 施 例		比 較 例				
	3		5	6	7	8	9
A-2	85		100	85	85	90	90
B-1	15		—	—	—	—	—
C-1	—		—	15	—	—	—
C-2	—		—	—	15	—	—
C-3	—		—	—	—	10	—
D-1	—		—	—	—	—	10
可塑化効果	○		△	×	×	×	×

【0022】実施例4、比較例10～11
実施例1～2と同様の方法で、表3の配合にて、混練を行った後、得られたシートを、更に300μのシートとした後、山本ビニター製 高周波シーラー YD2700Tを用いて、シールを行い、高周波を印加した際の発熱挙動を測

定し、初期温度とのΔTより、発熱性を評価した。ΔTが大きいほど、高周波発熱性に優れることを意味する。接着条件は、エア圧：2kg/cm²G、溶着遅延：3秒、溶着時間：4秒、冷却時間：2秒、電圧：5500V、同調調整：8であった。また、シルバーサイズは10mm×15

0mmであった。また、セイコー製の粘弾性スペクトロメーターを用い、周波数5Hzの条件下、-100℃から80℃までの温度範囲でE'およびtan δの測定を行った。E'が小さいほど、柔軟性に富み、tan δが大きほど、し

実施例	
成分	4
A-2	90
B-1	10
D-1	—
E' (×10 ⁷ Pa)	7.61
tan δ	0.1142

高周波発熱性(ΔT:℃) 17.8

【0024】実施例5～6、比較例12～13

予め万能攪拌機にて、表4に示した配合比にて混合し、更に、東洋精機製100mlラボプラストミルを用いて、200℃、60rpm、5分間混練した。得られたサンプルを幅10mm、長さ100mm、厚み0.3mmの短冊状ダンベルとし、島津製作所製オートグラフを用いて、ヒステリシス測定による伸長回復挙動の評価を行った。まず、一定歪みをサンプルに加え、歪みが100%に達した時点で、即座にクロスヘッドをリバースさせ、この時、回復した歪みを弾性回復歪み、リバース終了後、5分間の間に回復する歪みを遅延回復歪みとした。弾性回復歪みが小さいほど、また、遅延回復歪みが大きいほど、可塑化

なやかさに富むことを意味する。

【0023】

【表3】

比較例	
10	11
100	90
—	—
—	10
9.29	7.4
—	0.1058
10.4	15.6

効果が大きいことを意味する。

【0025】

【表4】

成分	実施例		比較例	
	5	6	12	13
A-1	75	—	100	—
A-2	—	75	—	100
B-1	15	15	—	—
E-1	10	10	—	—
弾性回復率(%)	71.2	78.3	80	81.6
遅延回復率(%)	13.8	7.5	7.5	4.2

フロントページの続き

(72)発明者 福田 加奈子

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB03W BB05W BB06W BB06X
BB07W BB07X BB12W BB14W
BB15W BB17W BD05W BD08W
BD10W BF01X BF02W BF03W
BF03X BG04W BG04X BG05W
BG05X BG06W BG06X BN15W
BP01W DE076 DE106 DE136
DE146 DE236 DJ006 DJ016
DJ036 DJ046 DJ056 FD016
FD02X